

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05289322 A**

(43) Date of publication of application: **05.11.93**

(51) Int. Cl

**G03F 7/004**  
**G03F 7/023**  
**G03F 7/028**  
**G03F 7/20**  
**G03F 7/30**  
**H01L 21/027**

(21) Application number: **04090609**

(22) Date of filing: **10.04.92**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor: **SHIYUREEGERU REO**  
**UENO TAKUMI**

**(54) PATTERN FORMING MATERIAL AND METHOD  
FOR FORMING PATTERN USING THE SAME**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To form a pattern having steps by exposing a pattern forming material which drastically changes dissolving rate at some developing time, through a mask having a pattern different in transmissivity.

**CONSTITUTION:** The dissolving rate after exposing and baking the pattern forming material containing an alkali

soluble phenolic resin, a dissolving restrainer, an acid precursor and an acid capturing agent, is drastically changed at some developing time. The pattern having steps is formed by baking and developing after exposing the material through the mask having the pattern different in transmissivity. Thus, the pattern having steps and high resolution is formed by the exposing method by the use of a short wavelength light exposure device.

**COPYRIGHT:** (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-289322

(43)公開日 平成5年(1993)11月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 3		
	7/023	5 1 1		
	7/028			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
		7352-4M		3 6 1 L
審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-90609

(22)出願日 平成4年(1992)4月10日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 シュレーゲル・レオ

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 上野 巧

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

(54)【発明の名称】 バタン形成材料及びそれを用いたバタン形成方法

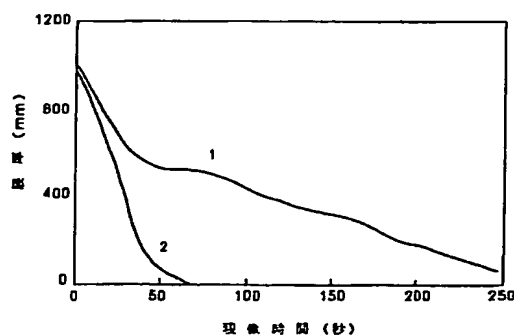
(57)【要約】

【目的】溶解速度がある現像時間で大きく変化するバタン形成材料に透過率の異なるバタンを有するマスクを介して露光することにより段差のあるバタンを形成する。

【構成】アルカリ可溶性フェノール樹脂、溶解抑制剤、酸前駆体と酸捕捉剤を含むバタン形成材料の露光、ベーク後の溶解速度はある現像時間で大きく変化する。この材料に透過率の異なるバタンを有するマスクを介して露光した後ベーク、現像を行うことにより段差のあるバタンを形成する。

【効果】短波長光露光装置を用いた露光法により段差のある高解像度のバタンを形成することができる。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性フェノール樹脂、溶解抑制剤、酸前駆体、酸捕捉剤からなる化学増幅系レジスト組成物の塗膜であって、溶解速度がその塗膜の途中で変わることを特徴とするパタン形成材料。

【請求項2】 請求項1において、上記酸前駆体がフェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルであるパタン形成材料。

【請求項3】 請求項1において、上記溶解抑制剤がフェノール性水酸基を有する化合物、高分子のフェノール性水酸基をテトラヒドロピラニル基、*t*-ブトキシカルボニル基で保護した化合物、高分子から少なくとも一種類選ばれた溶解抑制剤であるパタン形成材料。

【請求項4】 請求項1において、上記酸捕捉剤がアミンから少なくとも一種類選ばれた化合物であるパタン形成材料。

【請求項5】 アルカリ可溶性フェノール樹脂、溶解抑制剤、酸前駆体、酸捕捉剤からなるパタン形成材料の塗膜を形成する工程と、活性化学線を用いて上記塗膜に透過率の異なるパタンを有するマスクを介して所望のパタン潜像を形成する工程と、上記パタン潜像形成部のアルカリ水溶液に対する溶解性を変化させる反応を促進する工程と、アルカリ水溶液を現像液として上記所定パタンを現像する工程を含むパタン形成に段差のあるパタンを形成することを特徴とするパタン形成法。

【請求項6】 請求項1において、上記酸前駆体がフェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルであるパタン形成法。

【請求項7】 請求項1において、上記溶解抑制剤がフェノール性水酸基を有する化合物、高分子のフェノール性水酸基をテトラヒドロピラニル基、*t*-ブトキシカルボニル基で保護した化合物、高分子から少なくとも一種類選ばれた溶解抑制剤であるパタン形成法。

【請求項8】 請求項1において、上記酸捕捉剤がアミンから少なくとも一種類選ばれた化合物であるパタン形成法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体素子製作または高さの異なる所望の有機物パタンを形成材料とパタン形成法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 LSI、VLSI等の半導体素子製作に用いられる微細加工技術は他のパタン形成技術にも応用できる。高さの異なるあるいは段差のあるパタン形成技術としてジアゾナフトキノンとノボラック樹脂からなるポジ型フォトレジスト、酸硬化型ネガ型化学増幅系レジストを用いて、透過率の異なるパタンを有するマスクを介して露光する方法がフィーリー (Feely)により報告されている (エス・ピー・アイ・イー、631巻、48ペ

ージ、1986年)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ジアゾナフトキノンとノボラック樹脂からなるポジ型フォトレジスト、酸硬化型ネガ型化学増幅系レジストを用いる場合、レジストの露後部、透過率が30%から70%の中間露後部、未露後部の現像速度の差を利用して段差のあるパタンを形成する。このことは現像時間の違いにより中間露光領域の膜厚の変化が大きい。本発明の目的は膜厚変化の少ないパタン形成材料とパタン形成法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記の目的はアルカリ可溶性フェノール樹脂、溶解抑制剤、酸前駆体、酸捕捉剤からなるパタン形成材料の塗膜を形成し、透過率の異なるパタンを有するマスクを介して露光した後ベーク、現像を行うパタン形成方法により達成される。

【0005】 本発明のパタン形成材料でアルカリ水溶液に溶解可能なフェノール樹脂としてノボラック樹脂、ハロゲン化ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノールのハロゲン化物なる群から選ばれた少なくとも一種類の高分子である。

【0006】 酸前駆体はアルキルおよびアリールスルホン酸エステルを用いることができる。例えば、トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、トリ(エタンスルホニルオキシ)ベンゼン、トリ(プロパンスルホニルオキシ)ベンゼン、トリ(ブタンスルホニルオキシ)ベンゼン、トリ(ペンゼンスルホニルオキシ)ベンゼン、トリ(トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン、トリ(ナフタレンスルホニルオキシ)ベンゼンなどがある。また、酸前駆体としてオニウム塩を用いることもできる。例えば、トリフェニルスルホニルトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ビス(p-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレートなどがある。

【0007】 溶解抑制剤はフェノール性水酸基を有する化合物、高分子のフェノール性水酸基をテトラヒドロピラニル基、*t*-ブトキシカルボニル基で保護した化合物、高分子を用いることができる。例えば、ノボラック樹脂、ハロゲン化ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノールのハロゲン化物のフェノール性水酸基をテトラヒドロピラニル基で保護した高分子、ビスフェノールA、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンをテトラヒドロピラニル基、*t*-ブトキシカルボニル基で保護した化合物などが用いられる。

【0008】 酸捕捉剤はアミンが用いられる。例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、フェニルイミダゾール、アミノフェノールなどが用いられる。この酸捕捉剤は露光後のベーク中にレジスト膜から飛ばないことが望ましい。

## 【0009】

【作用】アルカリ可溶性フェノール樹脂、溶解抑制剤、酸前駆体と酸捕捉剤を含むパタン形成材料の露光、ベーク後溶解速度を調べたところ、ある露光量においてレジストの溶解速度がある膜厚で極端に低下することを見出した。これは露光により発生した酸濃度が膜厚方向に分布しており（レジスト上方で多く、基板付近で少ない）、ある濃度以下の酸は酸捕捉剤であるアミンに捕捉されてしまい、ある膜厚以下では酸触媒反応が抑制されてしまうためと考えられる。酸触媒反応生成物がある膜厚以下では少ないため溶解速度が低下したと考えられる。一方、酸捕捉剤を含まないパタン形成材料を用いた場合にはある膜厚で極端に溶解速度が低下することはない、レジスト膜が現像されていく。このように、酸捕捉剤であるアミンをパタン形成材料に添加することにより膜厚方向の溶解速度を制御することができ、この材料に透過率の異なるパタンを有するマスクを介して露光した後ベーク、現像を行うことにより段差のあるパタンを形成することができ、その制御が容易になる。

【0010】

【実施例】

〈実施例1〉m, p-クレゾールノボラック樹脂（分子量約1万）100重量部、ポリビニルフェノールをテトラヒドロピラン基で保護した溶解抑制剤12.9重量部、1, 2, 3-トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン4.7重量部、ベンズイミダゾール1重量部を酢酸メトキシエチル35.4重量部に溶解し、これを孔径0.2 $\mu$ mのテフロンメンブレンフィルタを用いて濾過し、レジスト溶液を得た。シリコン基板上にこの組成のレジスト液を滴下、回転塗布後120℃、1分間ベークして1 $\mu$ mのレジスト膜を形成した。600W Hg-Xeランプからの光を248nmのバンドパスフィルタを用いて248nmの単色光が通るように68mJ/cm<sup>2</sup>ウエハ上のフォトリジスト膜に照射した。照射後フォトリジストを80℃、2分間ベークし、現像液中での膜厚変化をHe-Neレーザの干渉を利用した方法で調べた。

【0011】その結果、図1に示すように、レジストの現像速度は50秒のところで大きく変化し、遅くなる。また、このレジスト膜に透過率ほぼ100%、50%、0%のパタンを含むマスクを介して138mJ/cm<sup>2</sup>照射した。照射後フォトリジストを80℃、2分間ベークし水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液で

80秒間現像した。その結果、透過率50%のパタンの残膜が480nmとなり、段差ある良好なパタンが得られた。

【0012】〈実施例2〉5-アミノ-2-ナフトール重量部を酸捕捉剤として用いた以外実施例1と同様にレジスト膜をシリコンウエハ上に塗布し、透過率ほぼ100%、50%、0%のパタンを含むマスクを介して109mJ/cm<sup>2</sup>照射した。80℃、2分間ベークし水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液で現像したところ、透過率50%のパタンの残膜が500nmとなり、段差のある良好なパタンを形成することができた。

【0013】〈実施例3〉4-フェニルイミダゾール1重量部を酸捕捉剤として用いた以外実施例1と同様にレジスト膜をシリコンウエハ上に塗布し、透過率ほぼ100%、50%、0%のパタンを含むマスクを介して48mJ/cm<sup>2</sup>照射した。80℃、2分間ベークし水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液で現像したところ、透過率50%のパタンの残膜が512nmとなり、段差のある良好なパタンを形成することができた。

【0014】〈実施例4〉イミダゾール1重量部を酸捕捉剤として用いた以外実施例1と同様にレジスト膜をシリコンウエハ上に塗布し、透過率ほぼ100%、50%、0%のパタンを含むマスクを介して205mJ/cm<sup>2</sup>照射した。80℃、2分間ベークし水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液で現像したところ、透過率50%のパタンの残膜が480nmとなり、段差のある良好なパタンを形成することができた。

【0015】

【発明の効果】本発明のパタン形成方法によればレジストの残膜が初期膜厚と初期膜厚の半分程度の残膜のある段差のあるパタンを形成することができる。また、このパタン形成材料を用いたパタン形成方法によれば、KrFエキシマレーザ縮小投影露光装置を用いた露光法により高解像度のパタンを形成することができる。従って、本発明によるパタン形成方法により任意の有機物の段差パタンを高解像度で形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

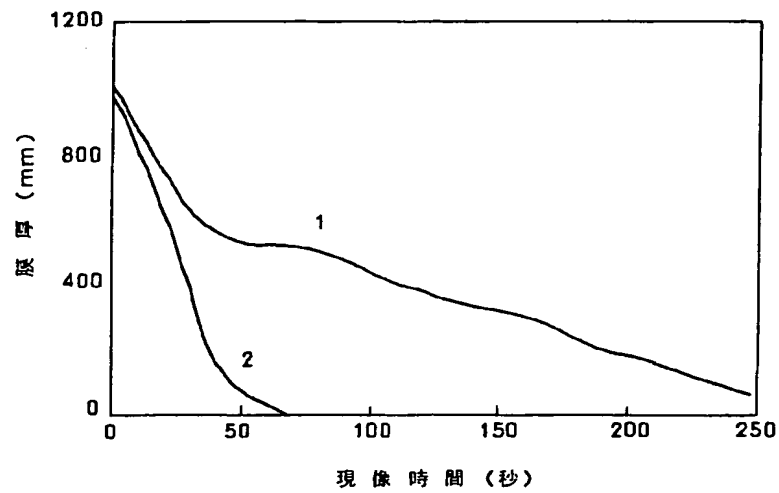
【図1】本発明に係るパタン形成材料の残存膜厚と現像時間関係を示す特性図。

【符号の説明】

1…68mJ/cm<sup>2</sup>露光したレジスト膜、2…140mJ/cm<sup>2</sup>露光したレジスト膜。

【図1】

図 1



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 7/20

7/30

H 0 1 L 21/027

識別記号

5 2 1

庁内整理番号

7818-2H

7124-2H

F I

技術表示箇所